



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178116 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310196473. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 22

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 15/00 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54 (2006. 01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

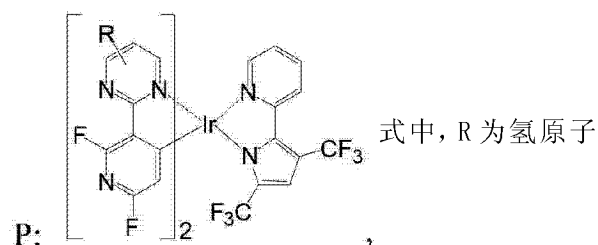
权利要求书3页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

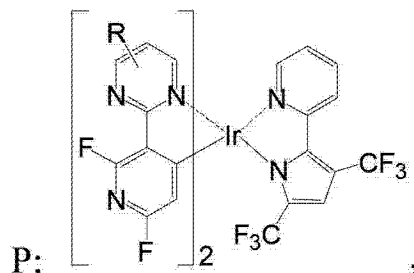
(57) 摘要

本发明属于光电材料领域, 具体涉及一种蓝光有机电致发光材料, 其结构式如 P 所示:



或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。该蓝光有机电致发光材料具有较高的 LUMO 能级和较低的 HOMO 能级, 有利于材料发光波长的蓝移; 该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

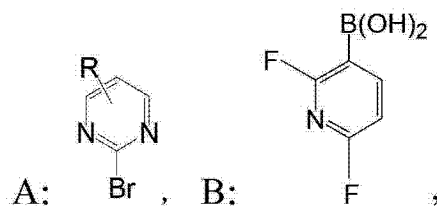
1. 一种蓝光有机电致发光材料,其特征在于,结构式如 P 所示:



式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

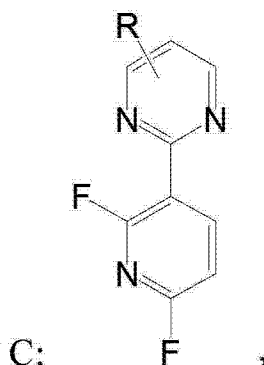
2. 一种蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



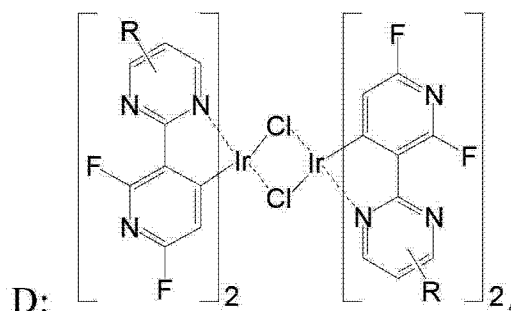
式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

S20、惰性气体保护下,将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1 ~ 1:1.5 的摩尔比溶于含有钯催化剂和碱的第一有机溶剂中,得到反应液,所述反应液在 $85 \sim 100^\circ\text{C}$ 下进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 15 小时后,分离纯化反应液,得到化合物 C,其结构式如 C 所示:



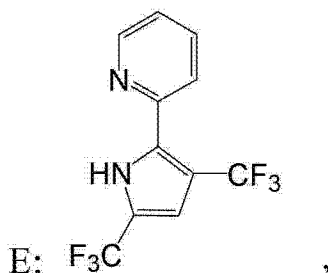
式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

S30、惰性气体保护下,将所述化合物 C 和三水合三氯化铱按 2:1 ~ 4:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,随后加热至 100°C 回流反应 24 小时后,冷却至室温,分离纯化,得到化合物 D,其结构式如 D 所示:

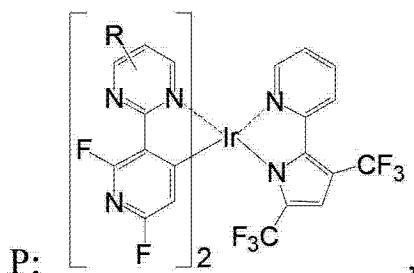


式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

S40、提供如下结构式表示的化合物 E：



惰性气体保护下,将所述化合物 D 和化合物 E 按 1:2 ~ 1:3 的摩尔比溶于含有甲醇钠或乙醇钠的第二有机溶剂中,得到混合溶液,所述混合溶液在 40 ~ 84℃ 下进行 Suzuki 偶联反应 10 ~ 20 小时后,分离纯化,得到蓝光有机电致发光材料,其结构式如 P 所示：



式中, R 为氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基。

3. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述化合物 A 在反应液中的浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L;所述第一有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺或甲苯。

4. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述钯催化剂为二氯二(三苯基膦)化钯或四(三苯基膦)合钯,所述钯催化剂的摩尔用量为化合物 A 的 2% ~ 5% 倍;所述碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液,所述碱的摩尔用量为化合物 A 的 1 ~ 3 倍。

5. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述分离纯化步骤包括:将反应液冷却至室温后,采用二氯甲烷萃取,然后用水洗涤至中性,再经无水硫酸镁干燥后,过滤得到滤液,所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物,粗产物用体积比为 1:5 ~ 1:10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得到所述化合物 C。

6. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S30 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得所述化合物 D。

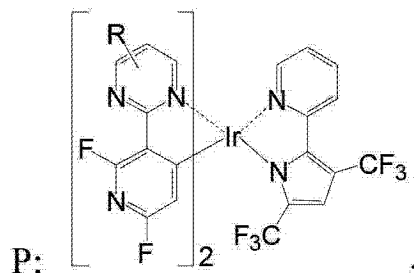
7. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S40 中,所述第二有机溶剂为 1,2-二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。

8. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S40 中,所述化合物 D 在混合溶液中的浓度为 0.01 ~ 0.02mol/L,所述甲醇钠或乙醇钠的摩尔用量为化合物 D 的 8 ~ 12 倍。

9. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S40 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,加入适量蒸馏水,有

固体析出；过滤收集粗产物，粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤后，再经二氯甲烷和无水乙醇的混合溶剂重结晶，得到所述蓝光有机电致发光材料。

10. 一种有机电致发光器件，包括发光层，其特征在于，所述发光层中掺杂有如权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料，其结构式如 P 所示：



式中，R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

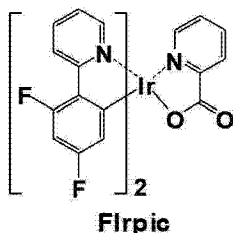
[0001] 本发明涉及光电材料领域,具体涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。由于受自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。铱、钕、铂等的配合物能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱 (III) 化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。

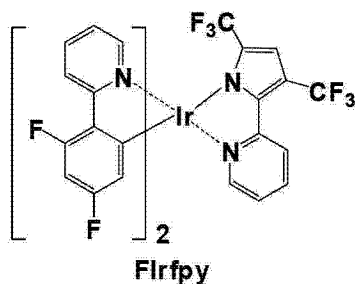
[0003] Holmes R J, Forrest S R 等人公开的双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C2'] (2-吡啶甲酰) 合铱 (FIrpic, 其结构式如下所示) (App. Phys. Lett., 2003, 82(15):2422-2424) 是目前报道最多,也是综合性能最好的蓝光有机电致磷光材料,但 FIrpic 所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光的 CIE (0.137, 0.084) 存在很大差距。

[0004]



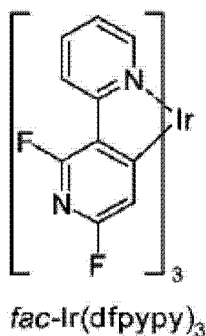
[0005] 2007 年,台湾学者 Ching-Fong Shu, Yun Chi 等人公开了铱金属配合物双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C2'] [2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯] 合铱 (FIrfpy, 其结构式如下所示) (J. Mater. Chem., 2007, 17, 1692-1698), FIrfpy 是一种以 2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯为辅助配体的蓝光有机电致磷光材料,在二氯甲烷溶液中,FIrfpy 的最大发光波长由 FIrpic 的 470nm 蓝移至 461nm,蓝光色纯度得到提高。这是由于 FIrfpy 高场强辅助配体 2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯的引入有效地蓝移了材料的发光波长,从而提高了蓝光色纯度,这使得 2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯成为异配型蓝色磷光铱配合物发光材料的首选辅助配体之一。

[0006]



[0007] 2009年,韩国的Youngjin Kang等人报道了含铱配合物三(2',6'-二氟-2,3'-联吡啶)合铱($\text{Ir}(\text{dfpypy})_3$,其结构式如下所示)蓝色磷光材料(Inorg. Chem. 2009, 48, 1030-1037.)。与Firpic相比, $\text{Ir}(\text{dfpypy})_3$ 环金属配体主体结构为联吡啶基团,该基团上的N原子替换了Firpic苯环上的CH,由于N的电负性强于C,导致 $\text{Ir}(\text{dfpypy})_3$ 材料的HOMO能级进一步下降,发光波长蓝移,其 CH_2Cl_2 溶液在室温下的最大发光波长达到438nm,磷光量子效率 Φ_{PL} 达到0.71,色坐标值CIE为(0.14, 0.12),x,y值均<0.15。这说明在主配体中采用N替换苯环上的CH是获得新型高色纯度蓝光磷光材料的有效方法。

[0008]



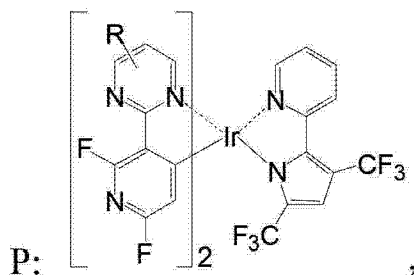
[0009] 为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。总的来说,蓝色磷光材料的发展落后于红光和绿光。所以,研发出高色纯度的纯光有机电致发光材料仍为OLED研究领域的一大热点。

发明内容

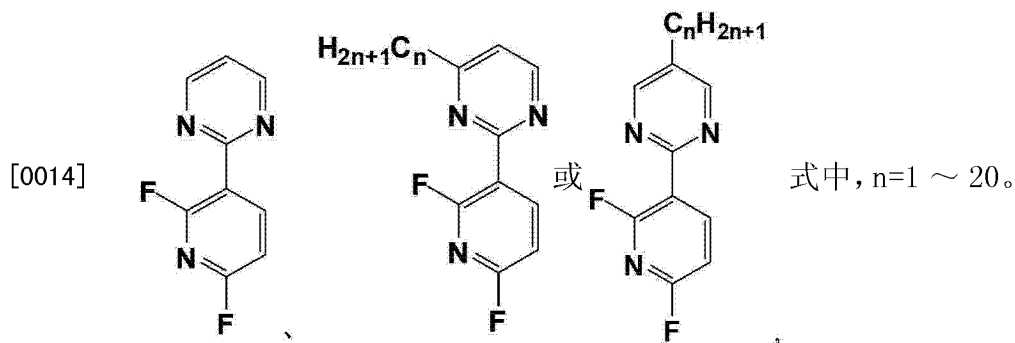
[0010] 为解决上述问题,本发明提供了一种蓝光有机电致发光材料,该材料具有良好的蓝光发光效率以及较好的加工性能。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法以及其在有机电致发光器件中的应用。

[0011] 第一方面,本发明提供了一种蓝光有机电致发光材料,结构式如P所示:

[0012]



[0013] 式中,R为氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基,所述结构式P中环金属配体的结构式为:

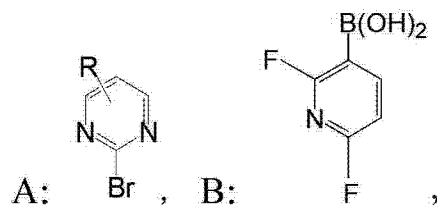


[0015] 该蓝光有机电致发光材料是一类含铱配合物材料,包括环金属配体主体结构 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶和辅助配体 2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯;从发光效率来说:在所述环金属配体主体结构中,嘧啶基为高 LUMO 能级的 N 杂环,吡啶基及其环上的两个吸电子氟基能降低材料的 HOMO 能级,有利于材料发光波长的有效蓝移,其次,嘧啶环上烷基的给电子性质能进一步改善材料的蓝光发光性能,另一方面,该烷基的引入能产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用和三重态激子的自淬灭现象,提高材料的磷光量子效率,进而提高发光效率,此外,高场强辅助配体 2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯能使材料更容易接受电子,从而进一步改善材料的发光效率;从材料加工的角度来说:嘧啶环上不同长度的烷基链能增加材料在有机溶剂中的溶解性,异配型配合物可降低蒸镀温度,增加成膜性,从而改善了材料的加工性能并提高器件的稳定性。

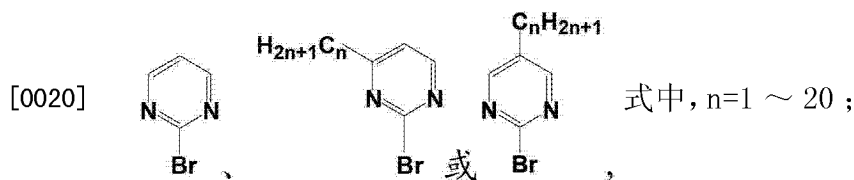
[0016] 第二方面,本发明提供了一种蓝光有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0017] S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

[0018]

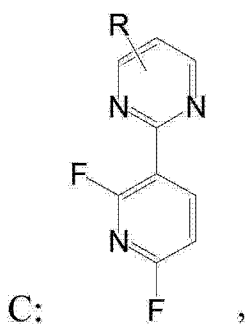


[0019] 式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基,所述结构式 A 为

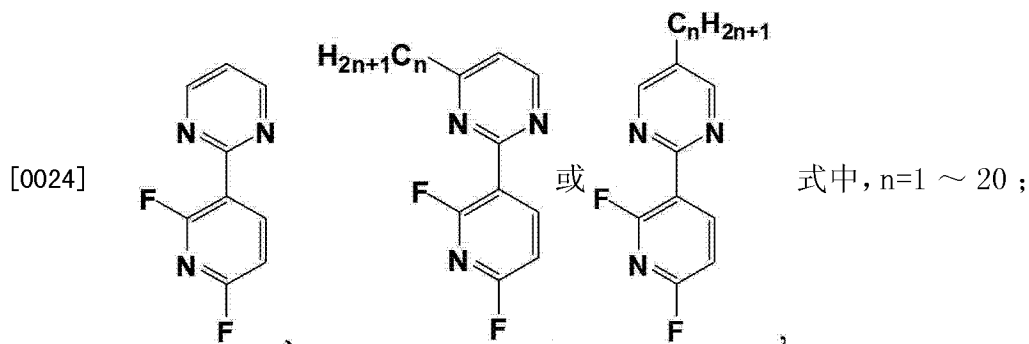


[0021] S20、惰性气体保护下,将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1 ~ 1:1.5 的摩尔比溶于含有钯催化剂和碱的第一有机溶剂中,得到反应液,所述反应液在 $85 \sim 100^\circ\text{C}$ 进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 15 小时后,分离纯化反应液,得到化合物 C,其结构式如 C 所示:

[0022]

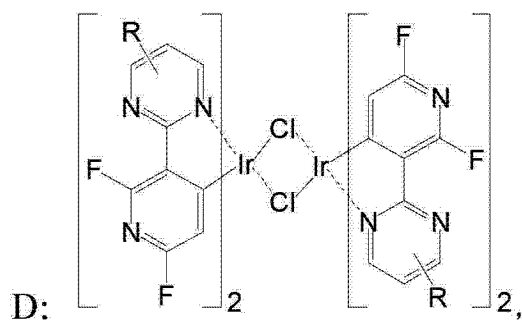


[0023] 式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基, 所述结构式 C 为:



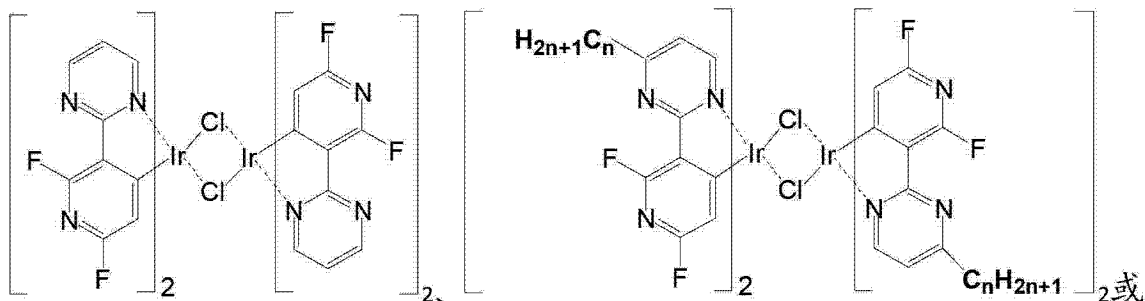
[0025] S30、惰性气体保护下, 将所述化合物 C 和三水合三氯化铱按 2:1 ~ 4:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 随后加热至 100℃ 下回流反应 24 小时后, 冷却至室温, 分离纯化, 得到化合物 D, 其结构式如 D 所示:

[0026]

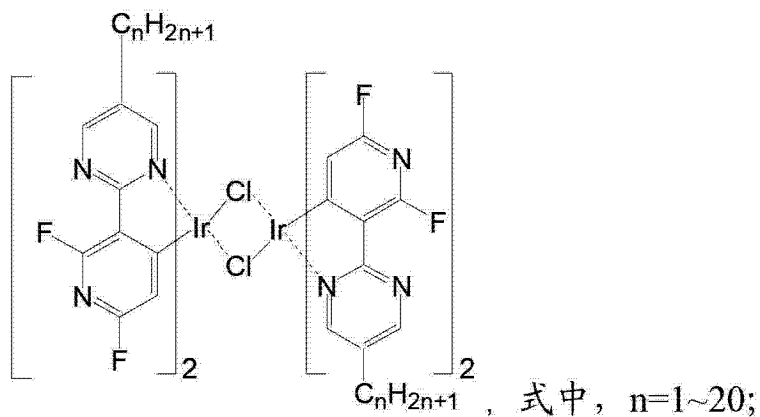


[0027] 式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基, 所述结构式 D 为:

[0028]

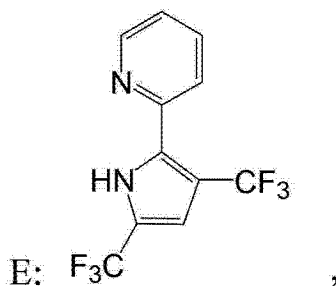


[0029]



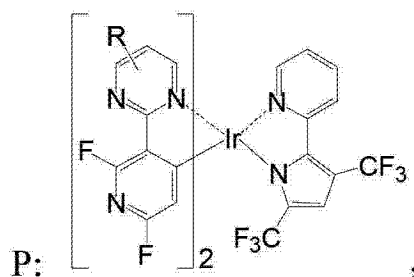
[0030] S40、提供如下结构式表示的化合物 E :

[0031]



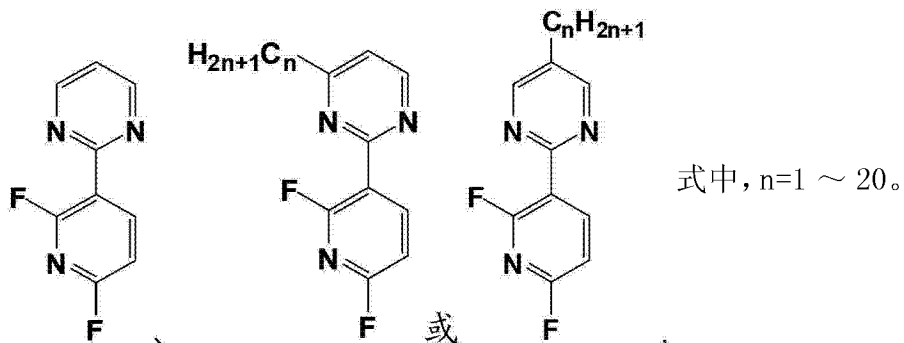
[0032] 惰性气体保护下,将所述化合物 D 和化合物 E 按 1:2 ~ 1:3 的摩尔比溶于含有甲醇钠或乙醇钠的第二有机溶剂中,得到混合溶液,所述混合溶液在 40 ~ 84℃ 下进行 Suzuki 偶联反应 10 ~ 20 小时后,分离纯化,得到蓝光有机电致发光材料,其结构式如 P 所示 :

[0033]



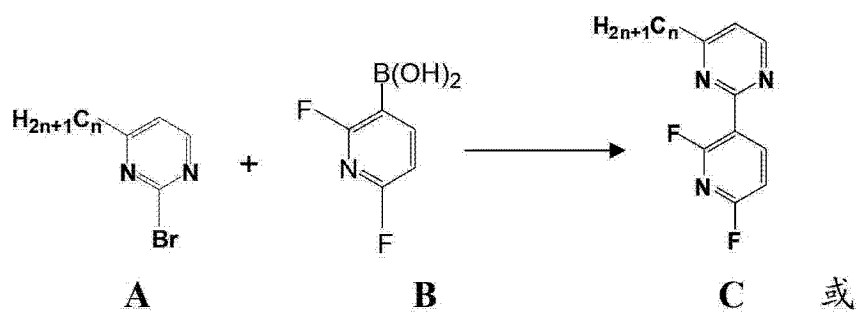
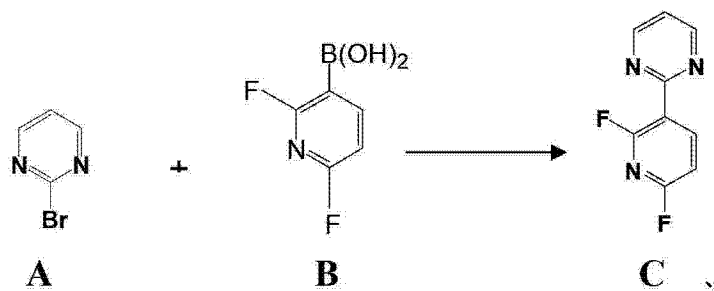
[0034] 式中, R 为氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基,所述结构式 P 中环金属配体的结构式为 :

[0035]

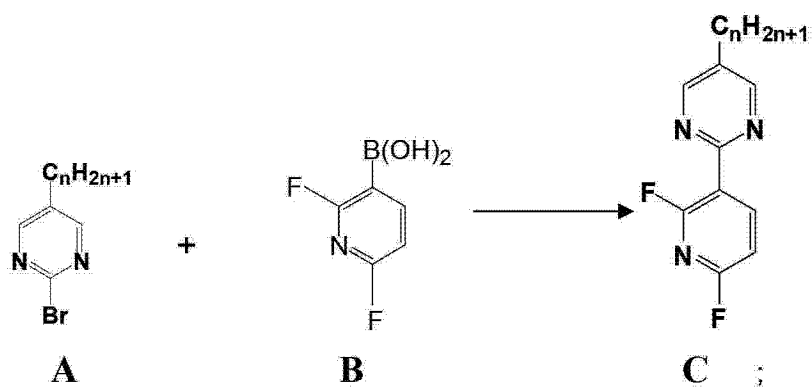


[0036] 具体地,所述 S20 中,所述反应的反应式为 :

[0037]

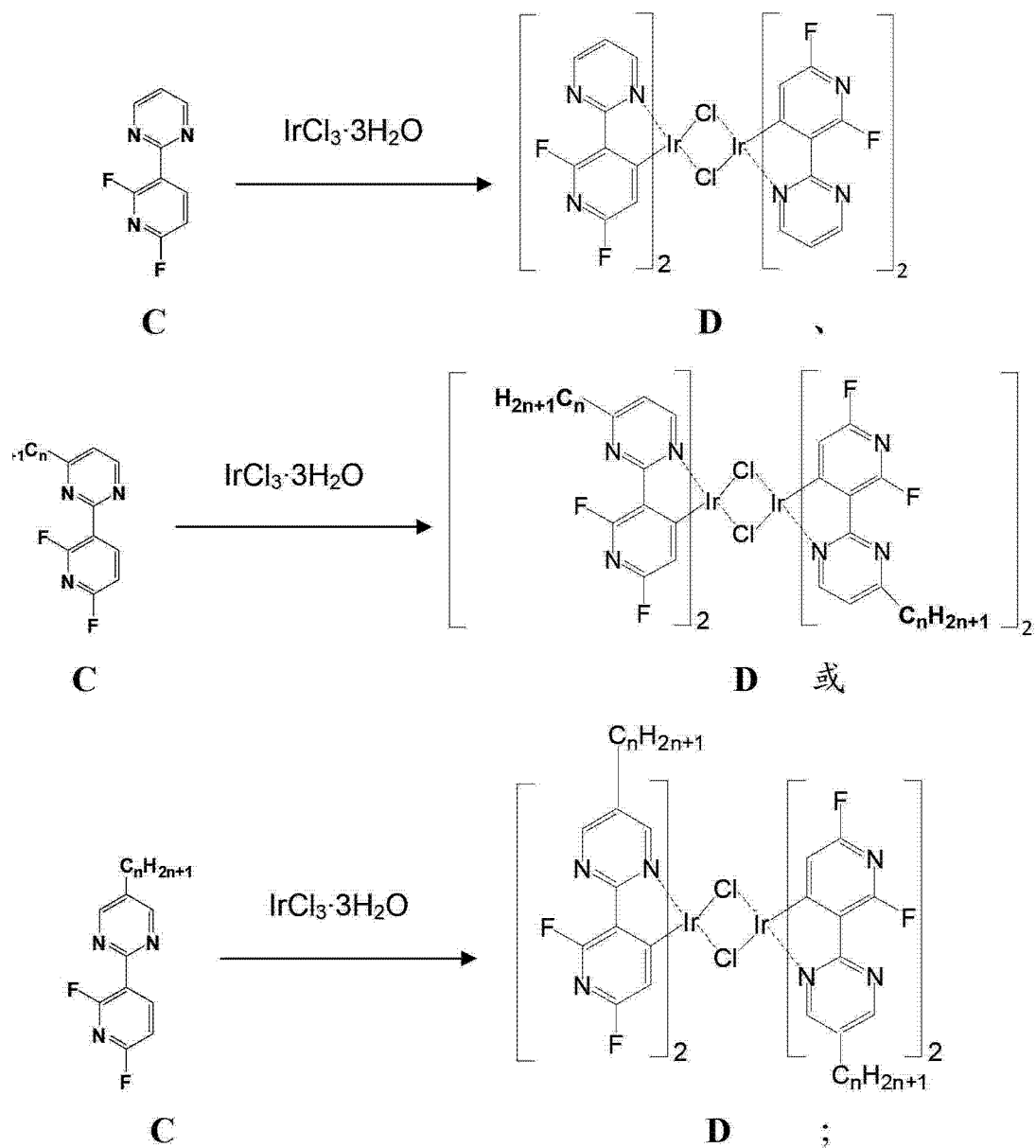


[0038]



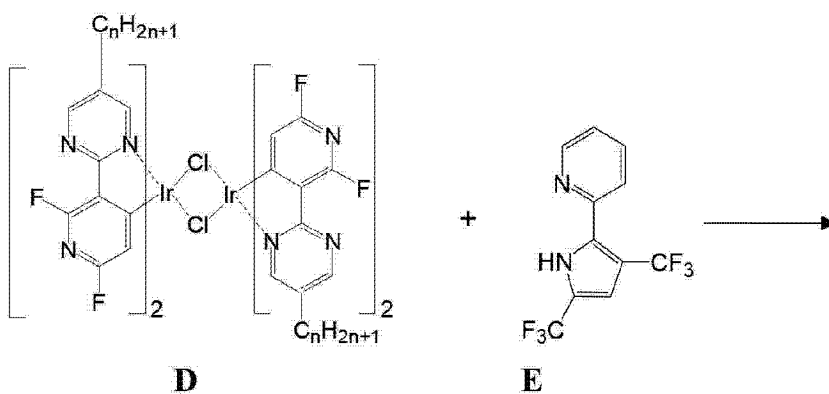
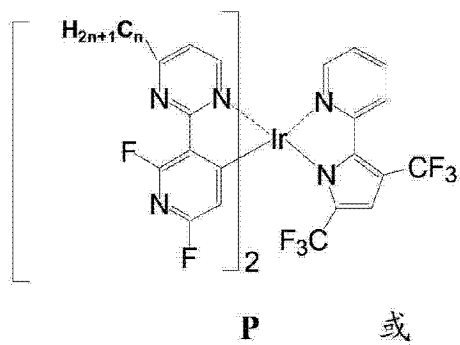
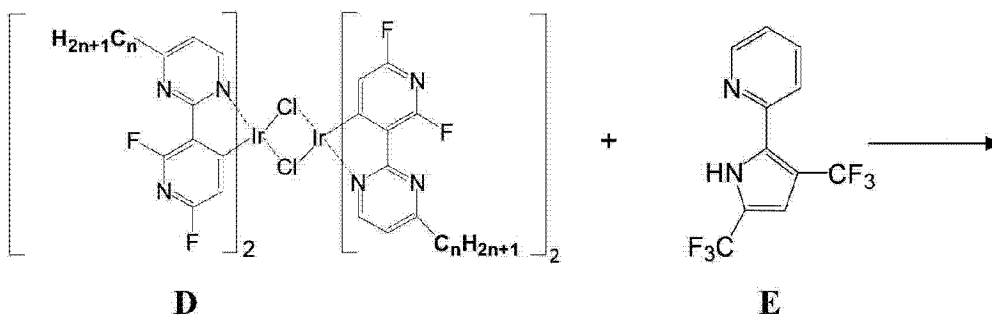
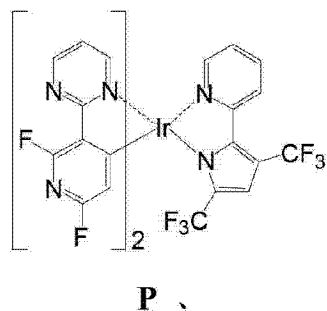
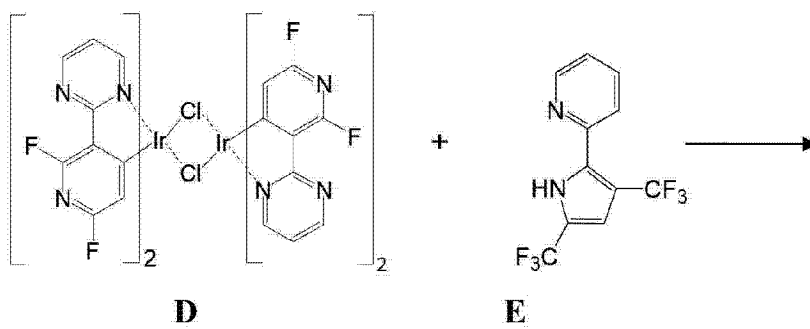
[0039] 所述 S30 中,所述反应的反应式为:

[0040]

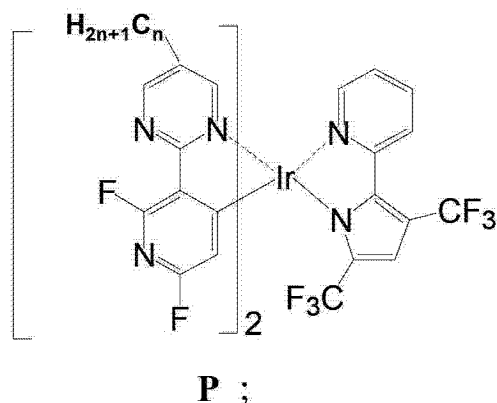


[0041] 所述 S40 中,所述反应的反应式为:

[0042]



[0043]



[0044] 上述 S20、S30 和 S40 中, $n=1 \sim 20$ 。

[0045] 优选地, 所述 S20 中, 所述化合物 A 在反应液中的浓度为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/L}$; 所述第一有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 或甲苯。

[0046] 优选地, 所述 S20 中, 所述第一有机溶剂和碳酸钾水溶液的体积比约为 2:1。

[0047] 优选地, 所述 S20 中, 所述第一有机溶剂和碳酸钠水溶液的体积比约为 2:1。

[0048] 优选地, 所述 S20 中, 所述铱催化剂为二氯二(三苯基膦)化铱或四(三苯基膦)合铱, 所述铱催化剂的摩尔用量为化合物 A 的 2% ~ 5% 倍; 所述碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液, 所述碱的摩尔用量为化合物 A 的 1 ~ 3 倍。

[0049] 优选地, 所述 S20 中, 所述分离纯化步骤包括: 将反应液冷却至室温后, 采用二氯甲烷萃取, 然后用水洗涤至中性, 再经无水硫酸镁干燥后, 过滤得到滤液, 所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物, 粗产物用体积比为 1:5 ~ 1:10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得到所述化合物 C。

[0050] 优选地, 所述 S30 中, 所述化合物 C 在反应体系中的浓度为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 。

[0051] 优选地, 所述 S30 中, 所述分离纯化步骤包括: 待反应停止冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得所述化合物 D。

[0052] 优选地, 所述 S40 中, 所述第二有机溶剂为 1,2-二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。

[0053] 优选地, 所述 S40 中, 所述化合物 D 在混合溶液中的浓度为 $0.01 \sim 0.02 \text{ mol/L}$, 所述甲醇钠或乙醇钠的摩尔用量为化合物 D 的 8 ~ 12 倍。

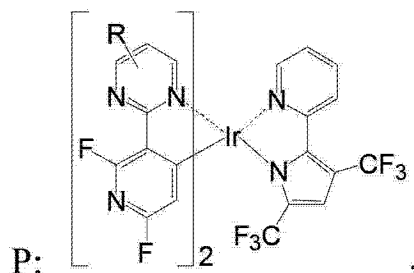
[0054] 优选地, 所述 S40 中, 所述分离纯化步骤包括: 待反应停止冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 有固体析出; 过滤收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次后, 再经二氯甲烷和无水乙醇的混合溶剂重结晶, 得到所述蓝光有机电致发光材料。

[0055] 本发明提供一种蓝光有机电致发光材料的制备方法简单易行, 方便操作。

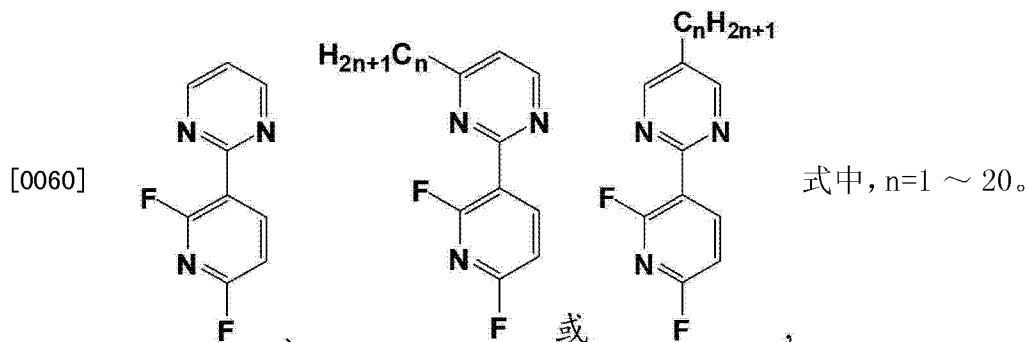
[0056] 在后续实施例中, 为方便表述, 化合物 A、C、D、P 分别用化合物 A1、A2、A3、A4、.....; C1、C2、C3、C4、..... D1、D2、D3、D4、.....; P1、P2、P3、P4、..... 表示, 具体命名以各实施例为准。

[0057] 第三方面, 本发明还提供了一种有机电致发光器件, 包括发光层, 所述发光层中掺杂有如第一方面所述的蓝光有机电致发光材料, 其结构式如 P 所示:

[0058]



[0059] 式中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基, 所述结构式 P 中环金属配体的结构式为:



[0061] 本发明提供的有机电致发光器件含有结构式如 P 所示的蓝光有机电致发光材料, 该材料具有较高的 LUMO 能级和较低的 HOMO 能级, 能使器件具有良好的蓝光发光性能; 此外, 该材料成膜性能好, 易加工。

[0062] 本发明提供的一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用, 其具有的有益效果为:

[0063] (1) 本发明提供的蓝光有机电致发光材料包括环金属配体主体结构 2-(2', 6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶和辅助配体 2, 4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基) 吡咯; 在所述环金属配体主体结构中, 嘧啶基为高 LUMO 能级的 N 杂环, 吡啶基及其环上的两个吸电子氟基则有利于降低材料的 HOMO 能级, 从而使材料的发光波长有效蓝移, 其次, 嘧啶环上烷基的给电子性质能进一步改善材料的蓝光发光性能, 另一方面, 该烷基的引入能产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用和三重态激子的自淬灭现象, 提高材料的磷光量子效率, 进而提高发光效率, 此外, 高场强辅助配体 2, 4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基) 吡咯能使材料更容易接受电子, 从而进一步改善材料的发光效率;

[0064] (2) 本发明提供的蓝光有机电致发光材料, 由于嘧啶环上不同长度烷基链的引入, 提高了材料在有机溶剂中的溶解性能, 异配型配合物可降低蒸镀温度, 能增加材料的成膜性能, 从而改善材料的加工性能并提高器件的稳定性;

[0065] (3) 本发明提供的蓝光有机电致发光材料合成反应条件温和, 工艺简单, 易于制备;

[0066] (4) 本发明提供的有机电致发光器件具有较好的蓝光发光效率和较高的稳定性。

附图说明

[0067] 图 1 是本发明实施例 1 提供的蓝光有机电致发光材料的制备流程示意图;

[0068] 图 2 是本发明实施例 1 提供的蓝光有机电致发光材料的发射光谱图;

[0069] 图 3 是本发明实施例 5 提供的有机电致发光器件的结构示意图。

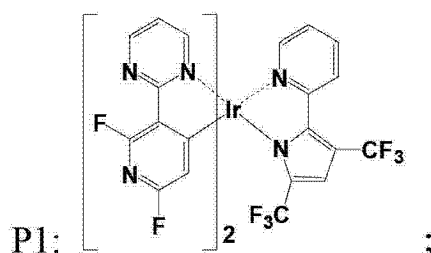
具体实施方式

[0070] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0071] 实施例 1

[0072] 本实施例提供了一种双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶-N, C^{4'})(2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯)合铱配合物,其化学结构如 P1 所示:

[0073]

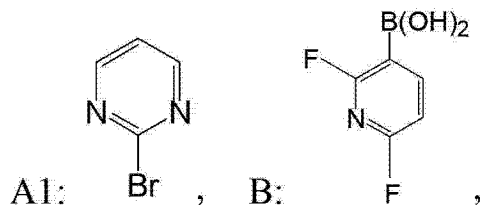


[0074] 上述 P1 的制备步骤如下:

[0075] S10、化合物 C1 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶)的合成

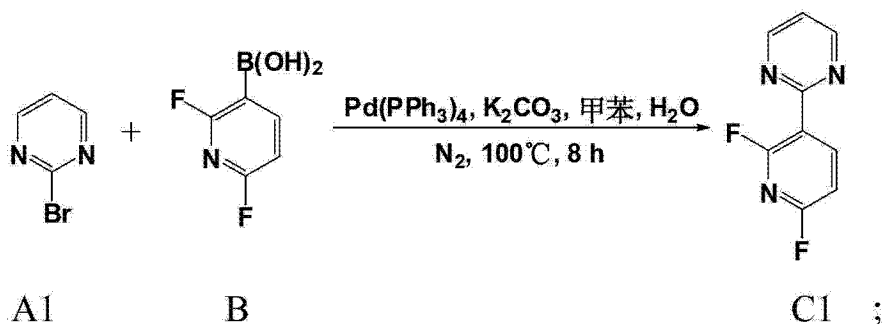
[0076] 提供如下结构式表示的化合物 A1 (2-溴嘧啶)和化合物 B (2,6-二氟吡啶-3-硼酸):

[0077]



[0078] 氮气保护下,将化合物 A1(1.59g, 10mmol), 化合物 B(1.91g, 12mmol) 和 Pd(PPh₃)₄(0.58mg, 0.5mmol) 溶于 40mL 的甲苯中,再加入 20mL 含碳酸钾(2.76g, 20mmol) 的水溶液,在 100℃下搅拌反应 8 小时;待反应液冷至室温后,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到 1.16g 化合物 C1,收率为 60.0%,反应式如下:

[0079]



[0080] 化合物 C1 的结构鉴定结果如下：

[0081] 质谱 (MS m/z) :193.0 (M⁺)

[0082] 元素分析 :C₉H₅F₂N₃

[0083] 理论值 :C, 55.96;H, 2.61;F, 19.67;N, 21.75

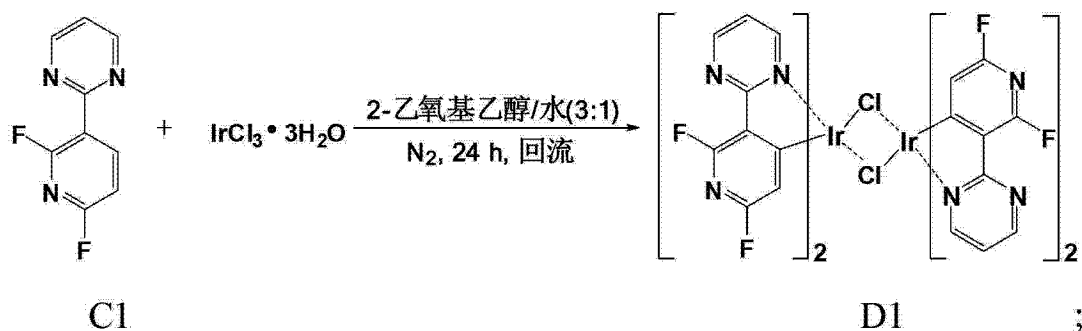
[0084] 实测值 :C, 55.92;H, 2.67;F, 19.63;N, 21.78

[0085] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C1 即为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶；

[0086] S20、化合物 D1 (配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶的含铱二氯二聚体)的合成

[0087] 氮气保护下,将化合物 C1 (0.48g, 2.5mmol) 和三水合三氯化铱 (0.36g, 1mmol) 溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在 100℃ 下回流搅拌反应 24 小时;冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,再加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得 0.36g 的化合物 D1,收率为 58.8%,反应式如下：

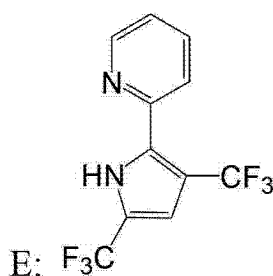
[0088]



[0089] S30、P1 (双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶-N,C^{4'}) (2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯) 合铱配合物) 的合成

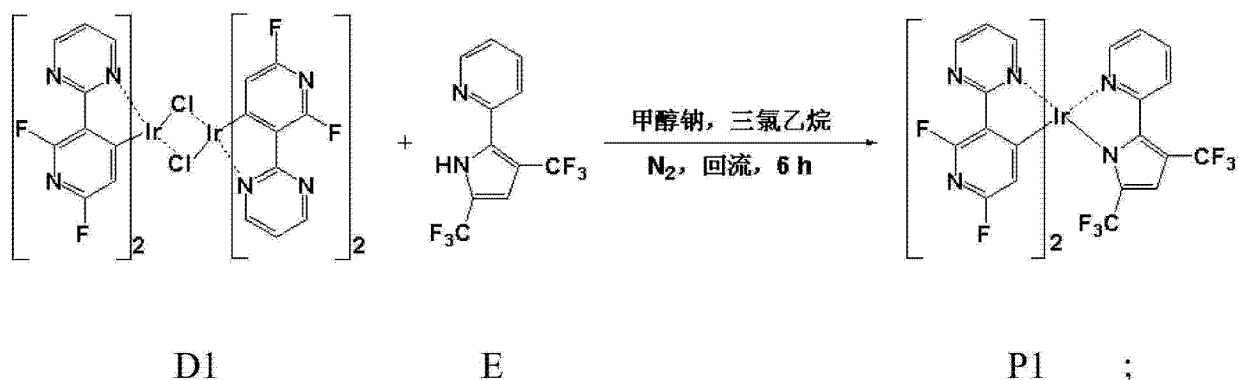
[0090] 提供如下结构式表示的化合物 E (2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯)：

[0091]



[0092] 氮气保护下,将化合物 D1 (0.61g, 0.5mmol) 和化合物 E (0.34g, 1.2mmol) 溶于 15mL 的三氯甲烷中,随后滴加 10mL 含甲醇钠 (0.27g, 5mmol) 的三氯甲烷溶液,搅拌加热至 62℃ 回流状态反应 15 小时;自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.33g 纯化的 P1,收率为 38.6%,反应式如下：

[0093]



[0094] 化合物 P1 的结构鉴定结果如下：

[0095] 质谱 (MS m/z) : 855.7 (M⁺)

[0096] 元素分析 : $C_{29}H_{13}F_{10}IrN_8$

[0097] 理论值 : C, 40.71; H, 1.53; F, 22.20; Ir, 22.46; N, 13.10

[0098] 实测值 : C, 40.76; H, 1.47; F, 22.27; Ir, 22.43; N, 13.07

[0099] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P1 即为双 (2-(2', 6'-二氟吡啶 -3'-基) 嘧啶 -N, C4') (2, 4-二 (三氟甲基) -5-(吡啶 -2'-基) 吡咯) 合铱配合物。

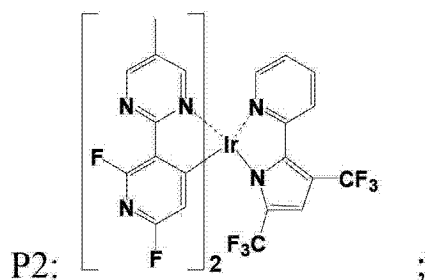
[0100] 如图 2 所示, 横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm), 纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity), 298K 温度下, P1 ($\sim 10^{-6}M$) 在 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 442nm 处, 同时在 473nm 处有一肩峰, 这显示本实施例提供的 P1 可作为蓝光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0101] 此外, 产物 P1 ($\sim 10^{-6}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrp1c 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$), 测得 P1 的 $\Phi_{PL}=0.25$, 可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的发光量子效率。

[0102] 实施例 2

[0103] 本实施例提供了一种双 (2-(2', 6'-二氟吡啶 -3'-基) -5-甲基嘧啶 -N, C4') (2, 4-二 (三氟甲基) -5-(吡啶 -2'-基) 吡咯) 合铱配合物, 其化学结构如 P2 所示：

[0104]

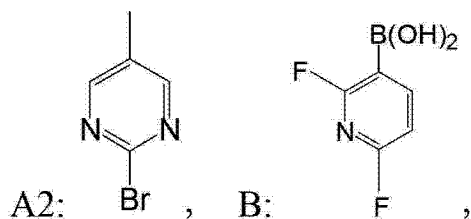


[0105] 上述 P2 的制备步骤如下：

[0106] S10、化合物 C2 (2-(2', 6'-二氟吡啶 -3'-基) -5-甲基嘧啶) 的合成

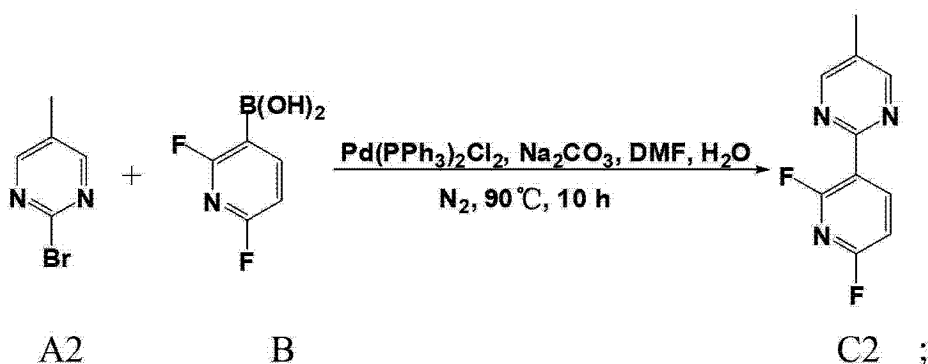
[0107] 提供如下结构式表示的化合物 A2 (2-溴 -5-甲基嘧啶) 和化合物 B (2, 6-二氟吡啶 -3-硼酸)：

[0108]



[0109] 氮气保护下,将化合物 A2(1.73g, 10mmol), 化合物 B(1.59g, 10mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.28mg, 0.4mmol) 溶于 50mL 的 DMF 中,再加入 25mL 含碳酸钠 (3.18g, 30mmol) 的水溶液,在 90°C 下搅拌 10 小时;待反应液冷至室温后,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为 1:8 的石油醚和二氯甲烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到 1.06g 化合物 C1,收率为 51.2%,反应式如下:

[0110]



[0111] 化合物 C2 的结构鉴定结果如下:

[0112] 质谱 (MS m/z): 207.1 (M^+)

[0113] 元素分析: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_2\text{N}_3$

[0114] 理论值: C, 57.97; H, 3.41; F, 18.34; N, 20.28

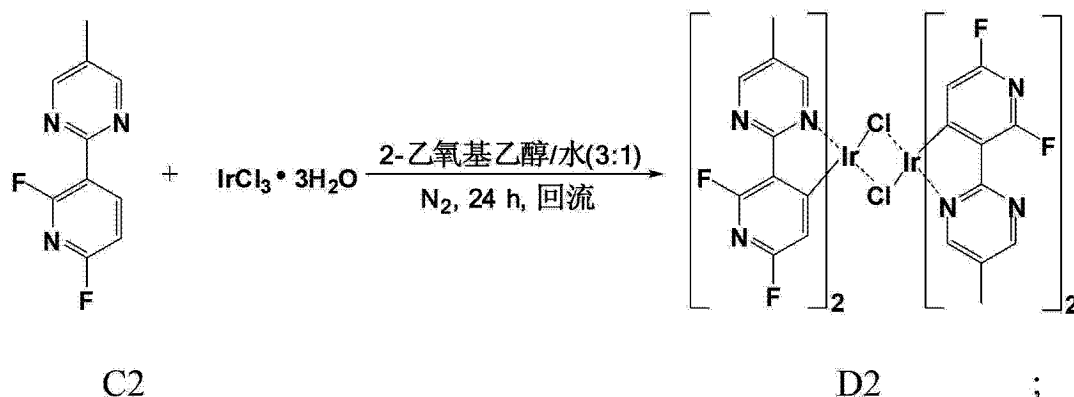
[0115] 实测值: C, 57.91; H, 3.49; F, 18.28; N, 20.32

[0116] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C2 是 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲基嘧啶。

[0117] S20、化合物 D2(配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲基嘧啶的含铈二氯二聚体)的合成

[0118] 将化合物 C2(0.62g, 2mmol) 和三水合三氯化铈 (0.36g, 1mmol) 溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在 100°C 下回流搅拌反应 24 小时;冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,再加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得 0.32g 的化合物 D2,收率为 50.0%,反应式如下:

[0119]

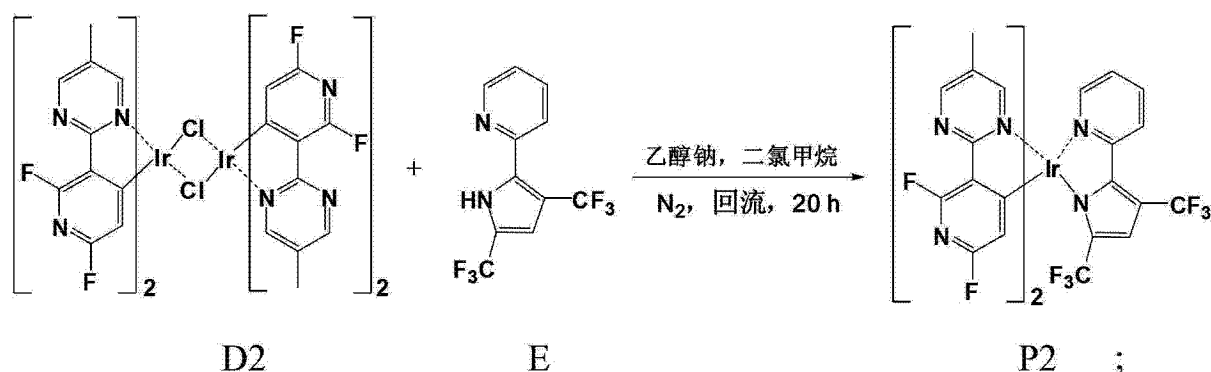


[0120] S30、P2 (双 (2-(2', 6'- 二氟吡啶 -3'- 基) -4- 甲基嘧啶 -N, C^{4'}) (2, 4- 二 (三氟甲基) -5-(吡啶 -2'- 基) 吡咯) 合铱配合物) 的合成

[0121] 提供如实施例 1 所示的化合物 E ;

[0122] 氮气保护下, 将化合物 D2 (0.64g, 0.5mmol) 和化合物 E (0.28g, 1mmol) 溶于 20mL 的二氯甲烷中, 随后滴加 10mL 含乙醇钠 (0.27g, 34mmol) 的二氯甲烷溶液, 搅拌加热, 在 40℃ 下回流反应 20 小时; 自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.27g 纯化的 P2, 收率为 30.5%, 反应式如下:

[0123]



[0124] 化合物 P2 的结构鉴定结果如下:

[0125] 质谱 (MS m/z) : 884.1 (M⁺)

[0126] 元素分析 : C₃₁H₁₇F₁₀IrN₈

[0127] 理论值 : C, 42.13; H, 1.94; F, 21.50; Ir, 21.75; N, 12.6

[0128] 实测值 : C, 42.17; H, 1.90; F, 21.56; Ir, 21.73; N, 12.64

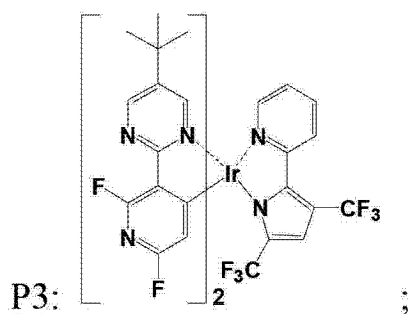
[0129] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P2 即为双 (2-(2', 6'- 二氟吡啶 -3'- 基) -4- 甲基嘧啶 -N, C^{4'}) (2, 4- 二 (三氟甲基) -5-(吡啶 -2'- 基) 吡咯) 合铱配合物。

[0130] 在 298K 温度下, P2 (~ 10⁻⁶M) 的 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 447nm 处, 同时在 478nm 处有一肩峰; 此外, 10⁻⁶M 产物 P2 的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 (Φ_{PL}=0.26), 测得 P2 的 Φ_{PL}=0.17。

[0131] 实施例 3

[0132] 本实施例提供了一种双 (2-(2', 6'- 二氟吡啶 -3'- 基) -5- 叔丁基嘧啶 -N, C^{4'})

(2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯)合铱配合物,其化学结构如 P3 所示:
[0133]

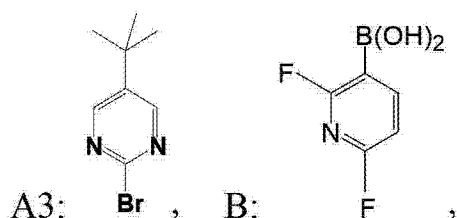


[0134] 上述 P3 的制备步骤如下:

[0135] S10、化合物 C3 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶)的合成

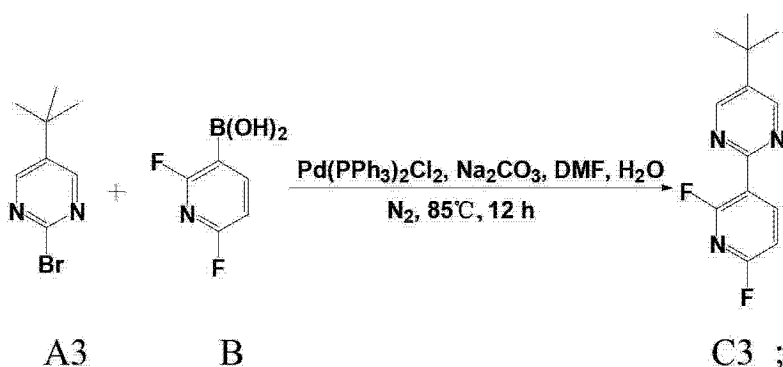
[0136] 提供如下结构式表示的化合物 A3 (2-溴-5-叔丁基嘧啶)和化合物 B (2,6-二氟吡啶-3-硼酸):

[0137]



[0138] 氮气保护下,将化合物 A3(2.15g,10mmol),化合物 B(2.22g,14mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.21mg,0.3mmol)溶于35mL的DMF中,再加入15mL含碳酸钠(1.06g,10mmol)的水溶液,在85℃下搅拌12小时;待反应液冷至室温后,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为1:8的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到0.80g化合物 C3,收率32.1%,反应式如下:

[0139]



[0140] 化合物 C3 的结构鉴定结果如下:

[0141] 质谱 (MS m/z):249.1 (M⁺)

[0142] 元素分析: $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{N}_3$

[0143] 理论值: C, 62.64; H, 5.26; F, 15.24; N, 16.86

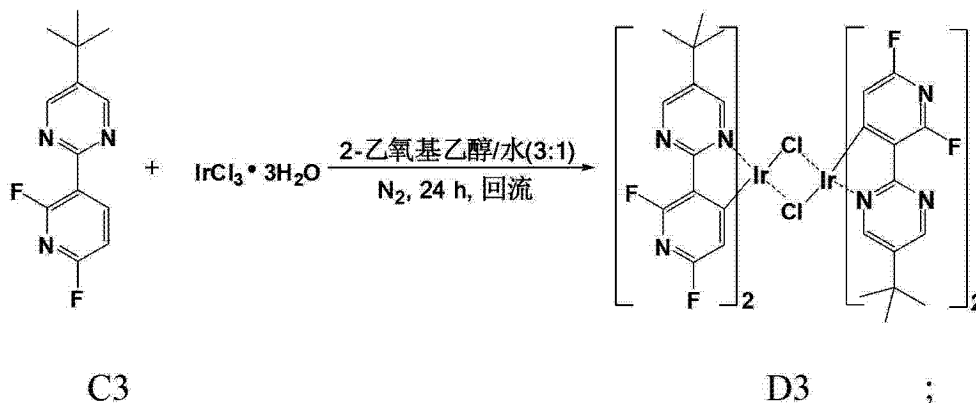
[0144] 实测值: C, 62.69; H, 5.20; F, 15.28; N, 16.83

[0145] 以上数据证实上述反应所得到的 C3 即为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶；

[0146] S20、化合物 D3 (配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0147] 将化合物 C3 (0.75g, 3mmol) 和三水合三氯化铱 (0.36g, 1mmol) 溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 在 100℃ 下回流搅拌反应 24 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0.17g 的化合物 D3, 收率为 23.5%, 反应式如下:

[0148]

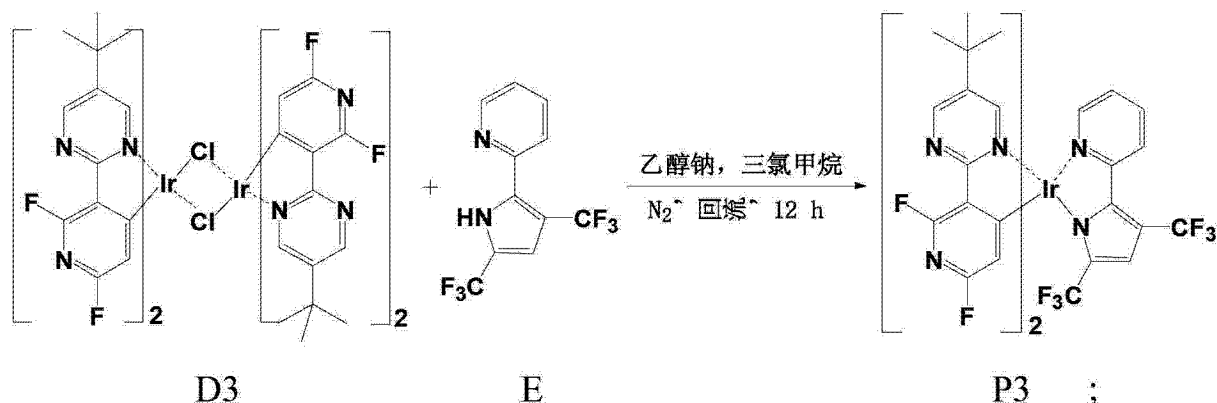


[0149] S30、P3 (双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'}) (2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯) 合铱配合物) 的合成

[0150] 提供如实施例 1 所述的化合物 E;

[0151] 氮气保护下, 将化合物 D3 (0.58g, 0.4mmol) 和化合物 E (0.28g, 1mmol) 溶于 20mL 的三氯甲烷中, 随后滴加 10mL 含乙醇钠 (0.33g, 4.8mmol) 的三氯甲烷溶液, 搅拌加热至 62℃ 回流反应 12 小时; 自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.16g 纯化的 P3, 收率为 20.7%, 反应式如下:

[0152]



[0153] 化合物 P3 的结构鉴定结果如下:

[0154] 结构鉴定:

[0155] 质谱 (MS m/z): 968.2 (M⁺)

[0156] 元素分析 : $C_{37}H_{29}F_{10}IrN_8$

[0157] 理论值 :C, 45.91;H, 3.02;F, 19.63;Ir, 19.86;N, 11.58

[0158] 实测值 :C, 45.95;H, 2.98;F, 19.67;Ir, 19.83;N, 11.57

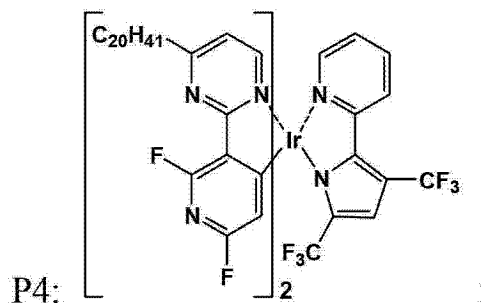
[0159] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P3 即为双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'}) (2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯) 合铱配合物。

[0160] 在 298K 温度下, P3 ($\sim 10^{-6}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 465nm 处, 同时在 495nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-6}M$ 产物 P3 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$), 测得 P2 的 $\Phi_{PL}=0.19$ 。

[0161] 实施例 4

[0162] 本实施例提供了一种双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶-N, C^{4'}) (2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯) 合铱配合物, 其化学结构如 P4 所示:

[0163]

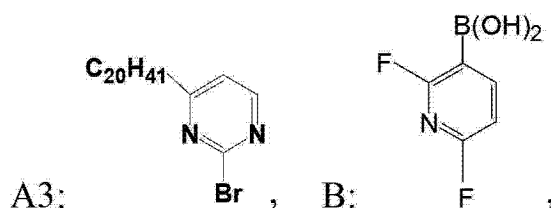


[0164] 上述 P4 的制备步骤如下:

[0165] S10、化合物 C4 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶) 的合成

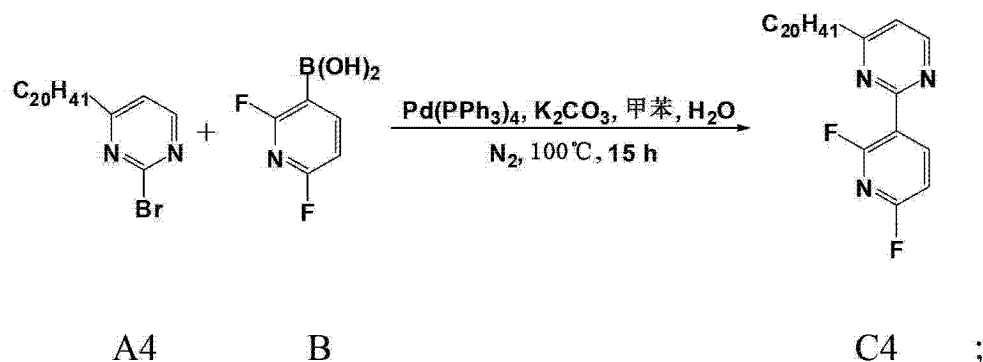
[0166] 提供如下结构式表示的化合物 A4 (2-溴-4-二十烷基嘧啶) 和化合物 B (2,6-二氟吡啶-3-硼酸):

[0167]



[0168] 氮气保护下, 将化合物 A4 (2.20g, 5mmol), 化合物 B (1.19g, 7.5mmol) 和 $Pd(PPh_3)_4$ (0.12mg, 0.1mmol) 溶于 35mL 的甲苯中, 再加入 15mL 含碳酸钾 (1.73g, 12.5mmol) 的水溶液, 在 85°C 下搅拌 15 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:10 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.43g 化合物 C4, 收率 18.2%, 反应式如下:

[0169]



[0170] 化合物 C4 的结构鉴定结果如下：

[0171] 质谱 (MS m/z) : 473.4 (M⁺)

[0172] 元素分析 : $C_{29}H_{45}F_2N_3$

[0173] 理论值 : C, 73.53; H, 9.58; F, 8.02; N, 8.87

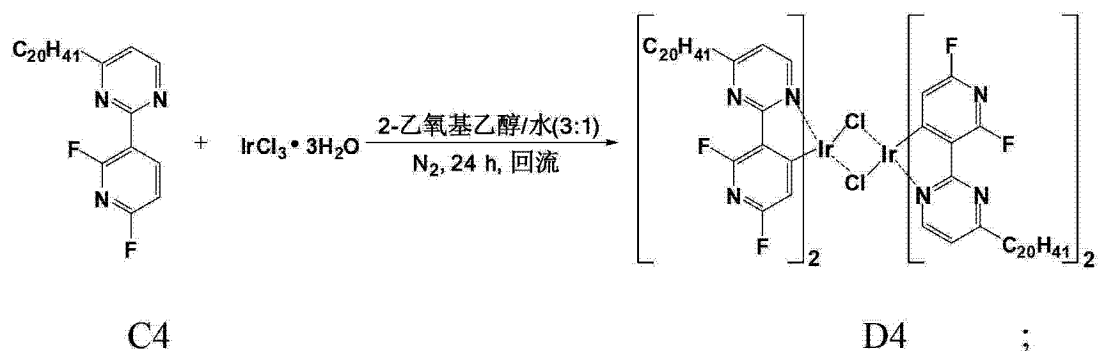
[0174] 实测值 : C, 73.56; H, 9.52; F, 8.10; N, 8.82

[0175] 以上数据证实上述反应所得到的 C4 即为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶；

[0176] S20、化合物 D4 (配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0177] 将化合物 C4 (0.88g, 2mmol) 和三水合三氯化铱 (0.18g, 0.5mmol) 溶于 10mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 在 100°C 下回流搅拌反应 24 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0.07g 的化合物 D4, 收率为 14.8%, 反应式如下：

[0178]

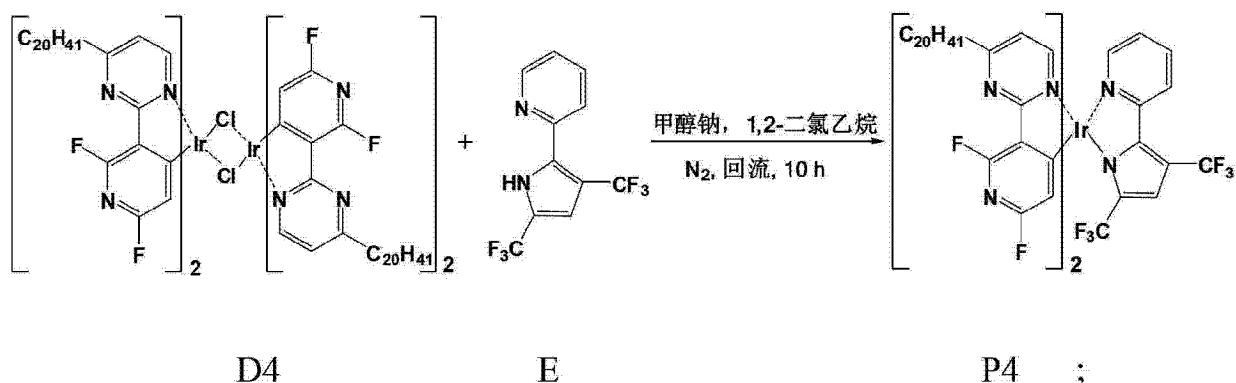


[0179] S30、P4 (双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶-N, C^{4'}) (2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯) 合铱配合物) 的合成

[0180] 提供如实施例 1 所述的化合物 E；

[0181] 氮气保护下, 将化合物 D4 (0.57g, 0.3mmol) 和化合物 E (0.25g, 0.9mmol) 溶于 20mL 的 1,2-二氯乙烷中, 随后滴加 10mL 含甲醇钠 (0.16g, 3mmol) 的 1,2-二氯乙烷溶液, 搅拌加热至 84°C 回流反应 10 小时; 自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.11g 纯化的 P4, 收率为 12.9%, 反应式如下：

[0182]



[0183] 化合物 P4 的结构鉴定结果如下：

[0184] 结构鉴定：

[0185] 质谱 (MS m/z) :1416.7 (M⁺)

[0186] 元素分析 :C₆₉H₉₃F₁₀IrN₈

[0187] 理论值 :C, 58.50; H, 6.62; F, 13.41; Ir, 13.57; N, 7.91

[0188] 实测值 :C, 58.57; H, 6.58; F, 13.35; Ir, 13.62; N, 7.88

[0189] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P4 即为双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{4'}) (2,4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基)吡咯) 合铱配合物。

[0190] 在 298K 温度下, P4 ($\sim 10^{-6}$ M) 的 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 475nm 处, 同时在 505nm 处有一肩峰; 此外, 10^{-6} M 产物 P4 的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$), 测得 P2 的 $\Phi_{PL}=0.07$ 。

[0191] 实施例 5

[0192] 本实施例以本发明实施例 1 提供的配合物 P1 为发光层的掺杂客体, 制备有机电致发光器件, 如图 3 所示, 该有机电致发光器件的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、电子阻挡层 304、发光层 305、空穴阻挡层 306、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308、阴极 309。

[0193] 该有机电致发光器件的制备工艺包括：

[0194] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 10 ~ 20 Ω /口的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极 301, 通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 40nm 的 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺 (m-MTDATA) 作为空穴注入层 302, 一层厚度为 20nm 的 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯 (NPB) 作为空穴传输层 303, 一层厚度为 10nm 的 1,3-双(9-咔唑基)苯 (mCP) 作为电子阻挡层 304, 和一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt%P1 的 mCP 混合材料作为发光层 305, 再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 的 2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲 (BCP) 作为空穴阻挡层 306、厚度为 35nm 的三(8-羟基喹啉)铝 (Alq₃) 作为电子传输层 307、厚度为 1nm 的氟化锂 (LiF) 作为电子注入缓冲层 308, 最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 120nm 的金属铝 (Al), 作为器件的阴极 309。因此, 该有机电致发光器件的具体结构可以表示为 ITO(100nm)/m-MTDATA(40nm)/NPB(20nm)/mCP(10nm)/mCP:7wt%P1(30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(35nm)/LiF(1nm)/Al(120nm); 其中, P1 为本发明实施例 1 制得的配合物, 斜杠“/”表示层状结构。

[0195] 由 Keithley 源测量系统(Keithley2400Sourcemeter)测试上述有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性,用法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量其电致发光光谱,所有测量均在室温大气中完成,测得有机电致发光器件的最大外量子效率为 11.2%,最大流明效率为 8.8lm/W。

[0196] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

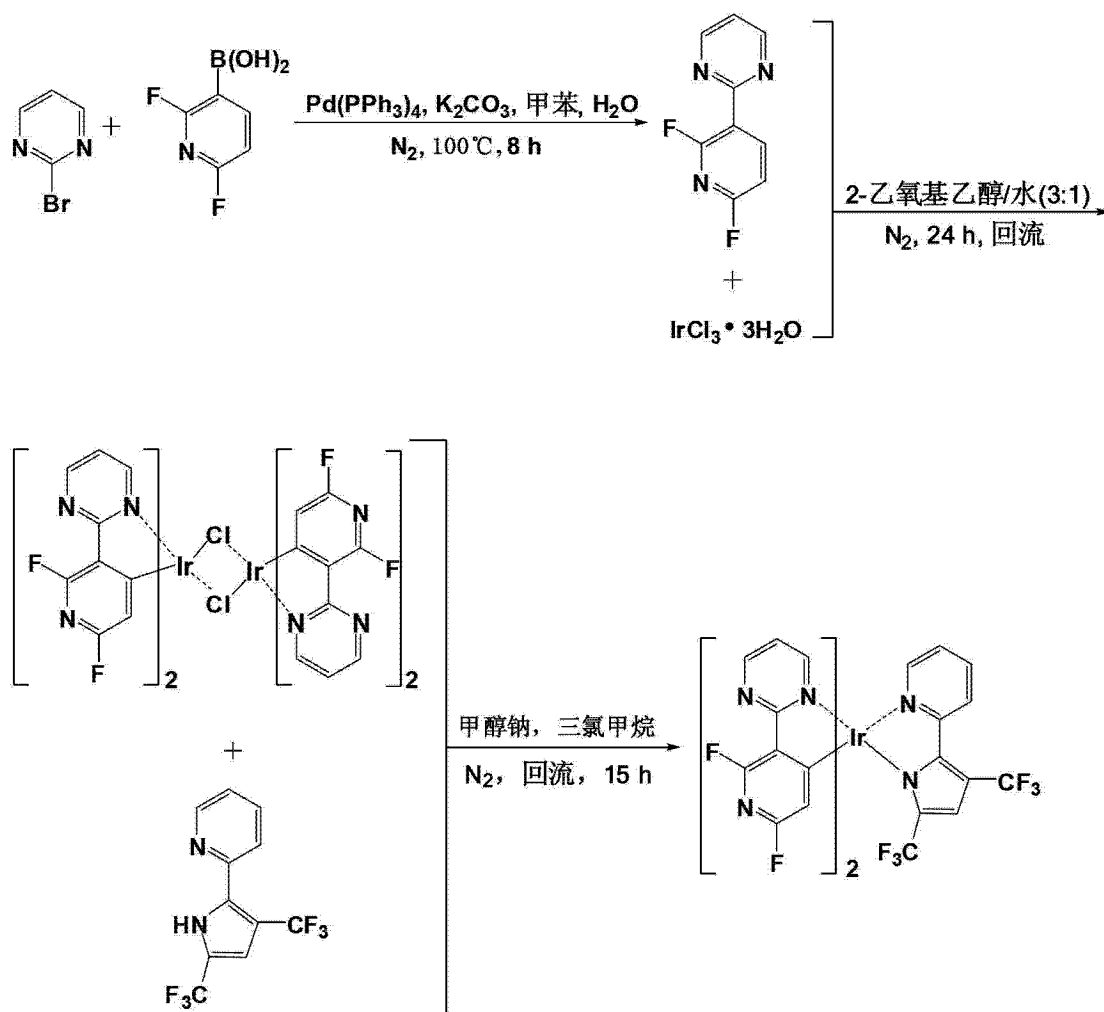


图 1

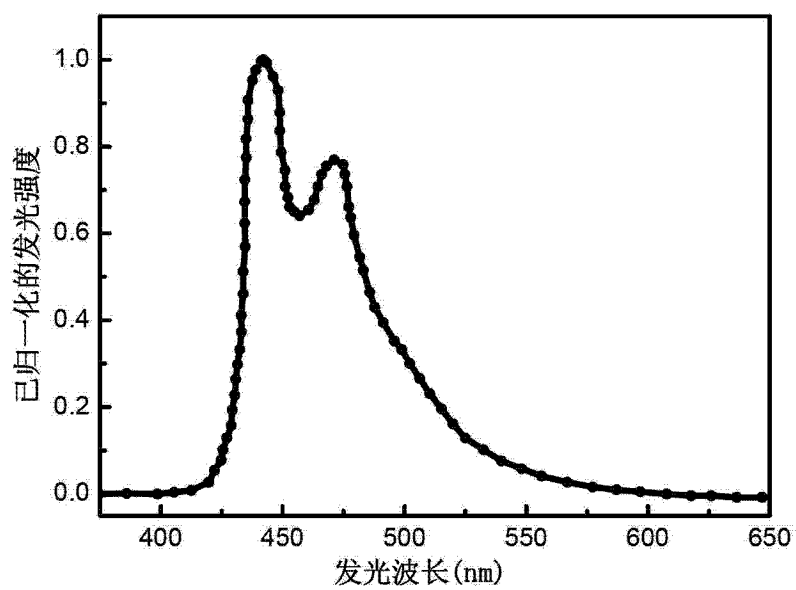


图 2

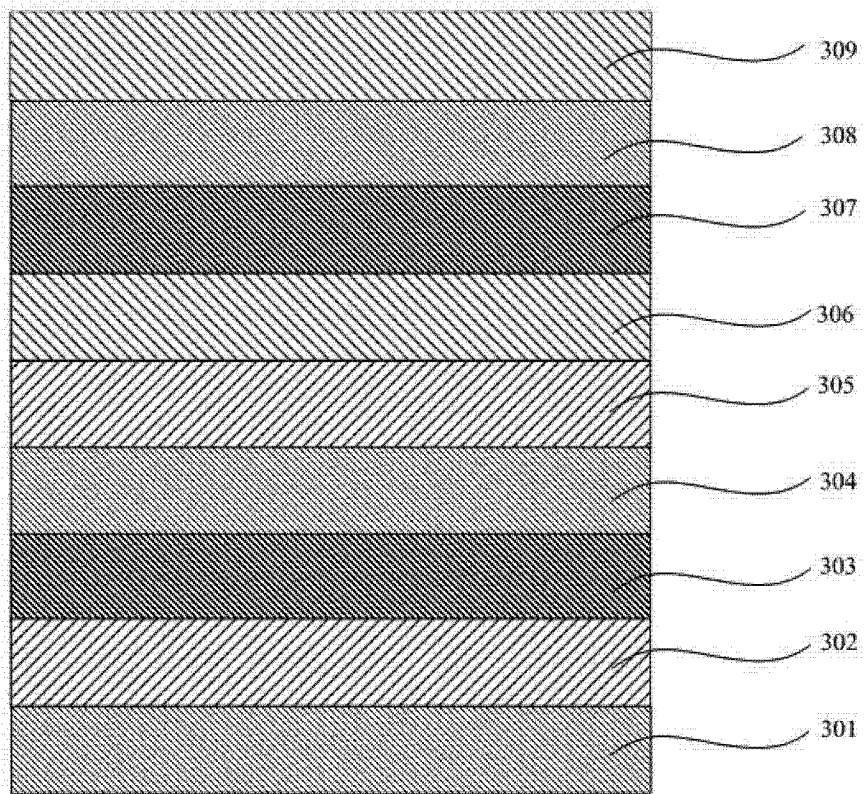


图 3

专利名称(译)	一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104178116A	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	CN201310196473.9	申请日	2013-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电材料领域，具体涉及一种蓝光有机电致发光材料，其结构式如P所示：式中，R为氢原子或C1～C20的烷基。该蓝光有机电致发光材料具有较高的LUMO能级和较低的HOMO能级，有利于材料发光波长的蓝移；该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

